Derivate der Sulfoxylsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

OTTO GAUPP

AUS

SCHORNDORF.

ACAD. LAUBAT. BIBL.

FREIBURG IM BR.
SPEYER & KAERNER
Universitätsbuchhandlung.
1909.

Prodekan:
Prof. Dr. Osann.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet.

Derivate der Sulfoxylsäure.

Die Säure H_2SO_2, welche als Muttersubstanz der schon längst bekannten Sulfinsäuren $R \cdot SO_2H$ und der Sulfone $R \cdot SO_2 \cdot R$ angesehen werden muss, ist von Bernthsen[1] mit dem Namen Sulfoxylsäure belegt worden. Sie ist bis heute in freiem Zustand unbekannt, auch konnten noch keine anorganischen Salze dieser Säure isoliert werden. Die Möglichkeit der Existenz einer Säure H_2SO_2 gewann durch die eingehenderen Untersuchungen des von Schützenberger[2] entdeckten Natriumhydrosulfits immer mehr sicheren Boden. Schützenberger erhielt durch Einwirkung von Zink auf Natriumbisulfit ein Salz, dem er erst die Formel $NaHSO_2$ zuteilte. Später wurde jedoch durch Untersuchungen von Bernthsen[3], Bazlen[4], Binz[5] u.a. diese Auffassung widerlegt und dem Natriumhydrosulfit die Formel $Na_2S_2O_4$ zuerkannt, die jetzt wohl allgemein Anklang gefunden hat.

Die Gleichung, welche der Darstellung von $Na_2S_2O_4$ nach Schützenberger zugrunde liegt, lautet:

$$Zn + 4\,NaHSO_3 = ZnSO_3 + Na_2SO_3 + (Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O)$$

Ein kristallwasserfreies Salz hat Moissan[6] auf ganz anderem Wege, nämlich durch Einwirkung von

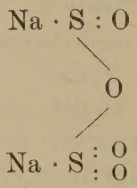
[1] B. 38, 1048.
[2] Compt. rendus 69, 196.
[3] Annal. d. Ch. 208, 142 u. B. 38, 1048.
[4] B. 33, 126.
[5] B. 37, 3549.
[6] Compt. rendus 135, 647 ff.

trockenem Schwefligsäureanhydrid auf Kaliumhydrür darstellen können:

$$2\,KH + 2\,SO_2 = K_2S_2O_4 + H_2$$

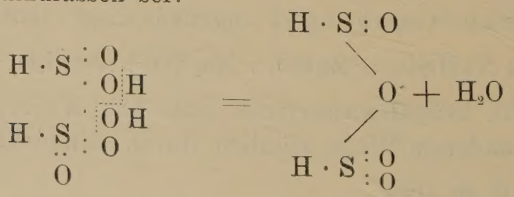
Oben genannte Autoren (Bernthsen etc.) haben auch festgestellt, dass das Natriumhydrosulfit als einheitliche Verbindung und nicht als Doppelsalz von $NaHSO_2 + NaHSO_3 + H_2O$ aufzufassen ist.

Eine endgültige Sicherstellung der Konstitution des Natriumhydrosulfits konnte jedoch bisher noch nicht erzielt werden. Die von Binz[1] hiefür aufgestellte Konstitutionsformel:



scheint vielen heute bekannten Reaktionen des Natriumhydrosulfits gerecht zu werden.

Reinking, Dehnel und Labhardt[2] gelangten in der Annahme derselben Konstitutionsformel des Natriumhydrosulfits zu der Ansicht, dass die demselben zugrunde liegende hydroschweflige Säure als ein Anhydrid der schwefligen Säure und der hypothetischen Sulfoxylsäure aufzufassen sei:



Für diese Annahme spricht einmal die Entstehung von Dimethylsulfon aus Natriumhydrosulfit und Di-

[1] B. 37, 3550.

[2] B. 38, 1074.

methylsulfat, die von Binz beobachtet wurde und ihn zur Aufstellung seiner Konstitutionsformel veranlasste. In neuester Zeit haben nun Fromm und Palma[1] eine weitere Stütze für obige Auffassung beigebracht, indem sie nämlich gezeigt haben, dass Natriumhydrosulfit durch Alkali in Natriumsulfit und Natriumsulfoxylat gespalten wird. Als Reagenz für das Vorhandensein der beiden Spaltungsprodukte haben die beiden Autoren Benzylchlorid angewandt und glatt Benzylsulfinsäure und Benzylsulfosäure erhalten und somit zugleich einen einwandsfreien Beweis geliefert, dass die Sulfoxylsäure tatsächlich als Muttersubstanz der Sulfinsäuren und Sulfone aufzufassen ist.

Durch die Auffindung der Tatsache, dass Formaldehyd mit Natriumhydrosulfit sich vereinigt unter Bildung von Formaldehydbisulfit und Formaldehydsulfoxylat, gelangte nun Bazlen[2] zur Darstellung des ersten Derivates der Sulfoxylsäure, des Formaldehydsulfoxylates, welches wegen seines starken Reduktionsvermögens unter dem Namen „Rongalit C“ ein wichtiges Handelsprodukt der Badischen Anilin- und Sodafabrik geworden ist. Man wird später noch einmal eingehender auf diese Verbindung zu sprechen kommen. Seitdem man nun dieses leicht zugängliche Produkt in Händen hatte, wurde alsbald von verschiedenen Seiten die Frage nach der Konstitution der Sulfoxylsäure ernstlich in Erwägung gezogen.

In neuester Zeit ist es nun Fromm und Palma[3] gelungen, durch Einwirkung von Zinkstaub auf Sulfurylchlorid die Entstehung eines rein anorganischen Salzes der Sulfoxylsäure nämlich des Zinksulfoxylates wahrscheinlich zu machen:

$$2\,Zn + SO_2Cl_2 = Zn\,SO_2 + Zn\,Cl_2\,.$$

[1] B. 39, 3317.
[2] B. 38, 1063.
[3] B. 39, 3321.

Leider waren Versuche, das Salz zu isolieren, nicht von dem gewünschten Erfolg begleitet, da eine ätherische Lösung von Zinksulfoxylat schon durch Eindampfen im Vacuum zersetzt wurde. Es dürfte wohl überhaupt mit Schwierigkeiten verknüpft sein, solche Salze frei darzustellen, da sie sich an der Luft vermutlich sehr leicht oxydieren werden.

Immerhin ist das Auftreten von Zinksulfoxylat als erstes anorganisches Salz der Sulfoxylsäure interessant genug, um auf diesem Gebiete weitere Untersuchungen anzustellen.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. E. Fromm habe ich es nun unternommen, in vorliegender Arbeit einiges zur Konstitution der Sulfoxylsäure beizutragen.

Es wurden hiebei zwei Wege eingeschlagen. Der eine ging im Anschluss an die Arbeiten von Fromm und Palma vom Sulfurylchlorid aus und der andere vom Formaldehydsulfoxylat.

Wie schon Fromm und Palma angegeben haben, wurde auch hier stets Benzylchlorid als Reagens für das Auftreten von Sulfoxylsäure oder schwefliger Säure angewandt. Sulfoxylsäure müsste mit Benzylchlorid und Alkali Benzylsulfinsäure oder Benzylsulfon nach folgender Gleichung ergeben:

$$Na_2SO_2 + C_7H_7Cl = C_7H_7SO_2Na + NaCl$$

$$C_7H_7SO_2Na + C_7H_7Cl = C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot C_7H_7 + NaCl.$$

Aus schwefliger Säure erhält man mit Benzylchlorid und Alkali Benzylsulfosäure:

$$Na_2SO_3 + C_7H_7Cl = C_7H_7 \cdot SO_3Na + NaCl.$$

Natriumhydrosulfit.[1]

Um die von Fromm und Palma ausgeführte Spaltung von Natriumhydrosulfit mit Alkali in Natriumsulfit und Natriumsulfoxylat einer Nachprüfung zu unterziehen, wurde der Versuch genau nach den Angaben der beiden Autoren[2] wiederholt. Diese stellen für den Zerfall von Natriumhydrosulfit mit Natronlauge folgende Gleichung auf:

$$Na_2S_2O_4 + 2\,NaOH = Na_2SO_3 + Na_2SO_2 + H_2O\,.$$

Mit Benzylchlorid muss aus Na_2SO_3 Benzylsulfosäure und aus Na_2SO_2 Benzylsulfinsäure oder Benzylsulfon nach den bereits oben angeführten Gleichungen entstehen.

Es wurden 10 g Natriumhydrosulfit mit 20 g Benzylchlorid und 30 ccm 30 %iger wässriger Natronlauge zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Zur Entfernung flüchtiger Produkte wurde das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf behandelt. Durch Ausäthern der wässerigen Lösung wurde in der Tat Benzylsulfon vom Schmelzpunkt 151° erhalten. Der durch Eindampfen der ausgeätherten wässerigen Lösung erhaltene Trockenrückstand ergab ferner durch Extrahieren mit heissem Alkohol ein organisches Salz, das als benzylsulfosaures Natrium erkannt wurde.

Die Angaben der beiden Autoren sind somit als vollkommen zutreffend erwiesen.

---

[1] Der Badischen Anilin- und Sodafabrik sei auch an dieser Stelle herzlicher Dank gesagt für die liebenswürdige Zusendung des bei diesen Versuchen verwendeten trockenen Natriumhydrosulfits.

[2] B. 39, 3319.

Bis vor kurzem war Sulfoxylsäure nur in Gestalt des Natrimhydrosulfits $Na_2S_2O_4$ d. h. gepaart mit schwefligsaurem Salz bekannt. Erst in neuerer Zeit sind Arbeiten bekannt geworden, durch welche Sulfoxylsäure frei von schwefliger Säure erhalten worden ist. Dies sind erstens die Arbeiten von Fromm und Palma, welche die Sulfoxylsäure in Gestalt eines ätherlöslichen Zinksulfoxylates erhalten haben wollen, und zweitens die Arbeiten von Bazlen, Reinking, Dehnel und Labhardt, durch welche Sulfoxylsäure als Aldehyd und Ketonsulfoxylat isoliert worden ist.

Versuche zum Nachweis von Zinksulfoxylat in ätherischer Lösung.

Fromm und Palma haben Zinkstaub auf eine absolut-ätherische Lösung von Sulfurylchlorid einwirken lassen. Sie behaupten, dass die dabei entstehende Reaktion ausschliesslich nach der Gleichung:

$$2\,Zn + SO_2Cl_2 = ZnSO_2 + ZnCl_2$$

vor sich geht. Ihre Behauptung gründet sich darauf, dass in den Äther ausser Chlorzink ein Stoff übergeht, den sie für Zinksulfoxylat $ZnSO_2$ halten, weil er beim Kochen mit Benzylchlorid und Natronlauge Benzylsulfon liefert.

$$ZnSO_2 + 2\,C_7H_7Cl + 2\,NaOH =$$
$$C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot C_7H_7 + Zn(OH)_2 + 2\,NaCl\,.$$

Da Fromm und Palma bei der Reaktion Benzylsulfosäure nicht auffinden konnten, halten sie die An-

wesenheit von Zinkhydrosulfit ZnS_2O_4 in jenem Äther für ausgeschlossen.

Es schien nützlich, die Versuche von Fromm und Palma zu wiederholen, vor allem, um, wenn möglich, die geringen Ausbeuten an Benzylsulfon zu erhöhen, und dann, um, falls das erste gelungen sein sollte, Lösungen, die reicher an Zinksulfoxylat wären, herzustellen. Erst dann konnte man versuchen, aus diesen Lösungen womöglich Zinksulfoxylat zu isolieren.

Bei allen folgenden Versuchen wurde stets möglichst reiner Zinkstaub, welcher erst durch Erhitzen auf 100° getrocknet und dann im Exsiccator aufbewahrt wurde, zur Reaktion gebracht.

I. Beschreibung des Versuches, bei dem Benzylsulfon erhalten wird.

In eine mit Eiswasser gekühlte absolut-ätherische Lösung von 14 g Sulfurylchlorid wurden allmählich 15 g Zinkstaub eingetragen. Nach Beendigung der sehr stürmisch verlaufenden Reaktion wurde die ätherische Lösung vom überschüssigen Zink abfiltriert und mit 25 g Benzylchlorid und 50 ccm 20%iger Natronlauge versetzt. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde Alkohol zugegeben und 1 Stunde lang gekocht. Nachdem das überschüssige Benzylchlorid durch Destillation mit Wasserdampf entfernt war, wurde der Destillationsrückstand ausgeäthert. Aus dem Äther resultierte eine braune Masse, die allmählich erstarrte und nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 149° zeigte. Da dieser Körper infolge geringer Ausbeute nur schwer zu reinigen war, so darf er wohl als Benzylsulfon, das rein bei 150 bis 151° schmilzt, angesehen werden.

II. Versuch, bei dem neben Benzylsulfon auch Benzylsulfosäure erhalten wird.

Zu einer absolut-ätherischen Lösung von 14 g Sulfurylchlorid wurden wie oben 15 g Zinkstaub zugegeben und hierauf das Reaktionsgemisch mit Natronlauge versetzt. Die wässerige Lösung wurde vom Äther getrennt, vom überschüssigen Zink und ausgefälltem Zinkhydroxyd abfiltriert und mit 20 g Benzylchlorid gekocht. Durch Ausäthern des mit Wasserdampf behandelten Gemisches erhielt man wieder Benzylsulfon. Der wässerige Rückstand wurde mit Schwefelsäure neutralisiert, eingedampft und der Trockenrückstand mit heissem Alkohol extrahiert. Das durch Verdunsten des Alkohols gewonnene organische Salz (benzylsulfosaures Natrium) lieferte mit Phosphorpentachlorid behandelt eine kleine Menge von Benzylsulfochlorid vom Schmelzpunkt 91°. Zur näheren Identifizierung wurde das Sulfochlorid mit Anilin, wie Fromm und Palma angeben, in Benzylsulfonanilid vom Schmelzpunkt 103° verwandelt.

III. Versuch, wobei die ätherische Lösung mit Wasser ausgeschüttelt wird.

Die wie bei I erhaltene ätherische Lösung wurde direkt mehreremal mit Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten wässerigen Auszüge wurden mit Benzylchlorid und Natronlauge gekocht und wie oben auf Benzylsulfon und Benzylsulfosäure geprüft. Es liessen sich wieder beide Körper nachweisen, jedoch nur in geringen Quantitäten. Man machte hier noch die Beobachtung, dass der mit Wasser gewaschene Äther eine übel riechende ölige Flüssigkeit organischer Natur enthielt, deren Geruch stets bei obigen Reaktionen

auftrat. Diese Flüssigkeit konnte aber nicht zum Kristallisieren gebracht und auch nicht näher untersucht werden.

IV. Versuch: Sulfurylchlorid wird allmählich zugesetzt.

Umgekehrt wie beim letzten Versuch wurde hier erst der Zinkstaub im Äther suspendiert und hiezu liess man dann allmählich die entsprechende Menge Sulfurylchlorid unter beständigem Umrühren zufliessen. Der weitere Gang des Versuchs blieb derselbe wie bei III. Man erhielt sehr wenig Benzylsulfon im Vergleich zu der auftretenden Menge Benzylsulfosäure.

Es ergibt sich zunächst, dass es in keinem Fall gelungen ist, die Ausbeute an Sulfon wesentlich zu erhöhen und es fragt sich, woran es liegt, dass die Ausbeute so schlecht ist. Hiefür können zwei Gründe angeführt werden. Erstens reagiert Zink mit Sulfurylchlorid zum Teil nach der Gleichung:

$$SO_2Cl_2 + Zn = ZnCl_2 + SO_2 .$$

Durch diese Reaktion entzieht sich ein grosser Teil von Sulfurylchlorid der Verwandlung in Sulfoxylat. Dann aber hat sich gezeigt, dass Sulfurylchlorid in Gegenwart und auch in Abwesenheit von Zinkstaub — letzteres soll unten noch erläutert werden — mit dem absoluten Äther reagiert. Hiebei entstehen äusserst übel riechende Stoffe, welche zwar gewonnen, aber nicht in reinem Zustand abgeschieden werden konnten.

V. Versuch: Das Reaktionsgemisch von Zink und Sulfurylchlorid wird drei Monate stehen gelassen.

Zu 14 g Sulfurylchlorid in absolutem Äther gab man soviel Zinkstaub hinzu, als sich eben löste, und überliess dann die ätherische Lösung drei Monate sich selbst. Dabei schied sich am Boden eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit aus; der darüber stehende Äther zeigte sich ebenfalls gebräunt. Letzterer wurde von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser gewaschen. Die Flüssigkeit wurde mit frischem Äther aufgenommen, worin sie sich löste, und ebenfalls mit Wasser ausgeschüttelt. Beide wässerigen Auszüge ergaben in der üblichen Weise mit Benzylchlorid und Natronlauge gekocht und verarbeitet nur Spuren von Benzylsulfon, dagegen deutlich nachweisbare Mengen von Benzylsulfosäure. Im Äther fand sich auch hier wieder die übel riechende Flüssigkeit vor.

Ein Versuch, bei dem Sulfurylchlorid und Äther ohne Zinkstaub drei Monate aufeinander einwirken konnten, ergab, wie schon oben vorweg genommen wurde, dass zur Bildung der übel riechenden Stoffe das Vorhandensein von Zinkstaub nicht notwendig ist.

Aus dem ätherlöslichen Einwirkungsprodukt von Zink auf Sulfurylchlorid haben Fromm und Palma, wie oben erwähnt, Benzylsulfon und keine Benzylsulfosäure erhalten. Wie aus den eben geschilderten Versuchen hervorgeht, ist letztere Beobachtung nicht richtig, denn es ist in allen Fällen gelungen, neben Benzylsulfon auch Benzylsulfosäure zu erhalten. Demnach ist der Schluss, dass die erwähnte ätherische Lösung nur Chlorzink und Zinksulfoxylat $ZnSO_2$ enthalte und nicht Zinkhydrosulfit ZnS_2O_4 enthalten

könne, zunächst nicht mehr haltbar, obwohl es von vornherein nicht sehr wahrscheinlich erscheint, dass Hydrosulfite in Äther löslich sein sollten.

Versuche zur Prüfung der Löslichkeit von Natriumhydrosulfit in Äther.

Es wurden:

a) 10 g $Na_2S_2O_4$ mit 50 ccm absolutem Äther
b) 10 g $Na_2S_2O_4$ mit 50 ccm wasserhaltigem Äther
c) 10 g $Na_2S_2O_4$ mit 50 ccm gewöhnlichem Alkohol-haltigem Äther
d) 10 g $Na_2S_2O_4$ mit 50 ccm Chlorzink-haltigem Äther

je 2 Stunden geschüttelt und hierauf die eventuell gelöstes Natriumhydrosulfit enthaltenden ätherischen Flüssigkeiten vom überschüssigen Natriumhydrosulfit abfiltriert. Die ätherischen Lösungen wurden mit je 10 g Benzylchlorid und 15 ccm 30 %iger Natronlauge 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht und wie bei den obigen Versuchen auf Benzylsulfon und Benzylsulfosäure verarbeitet. Es konnte jedoch in keinem Fall das Auftreten der beiden Produkte beobachtet werden, somit war auch kein Natriumhydrosulfit in Lösung gegangen.

Diese Versuche zeigen, dass Natriumhydrosulfit weder in Äther noch in Chlorzink-haltigem Äther löslich ist, mussten aber nicht beweisen, dass Zinkhydrosulfit in Äther oder Chlorzink-haltigem Äther nicht löslich wäre.

Löslichkeit von Zinkhydrosulfit in Äther.

Nach Bernthsen[1] entsteht Zinkhydrosulfit glatt aus überschüssigem Zinkstaub und schwefliger Säure nach der Gleichung:

[1] Annal. d. Ch. 208, 178.

$$Zn + 2\ SO_2 = Zn\ S_2O_4$$

Es müsste deshalb durch Einleiten von feuchter schwefliger Säure in eine Suspension von Zinkstaub in Äther Zinkhydrosulfit gebildet werden und, falls in Äther löslich, hierin durch die üblichen Reagentien in Gestalt von Benzylsulfon und Benzylsulfosäure nachgewiesen werden können.

Versuch mit Zinkstaub, Äther und feuchter schwefliger Säure.

10 g Zinkstaub werden in etwa 200 ccm Chlorzink-haltigem Äther suspendiert und hiezu 2 Stunden unter häufigem Umschütteln ein mässiger Strom nicht getrockneter schwefliger Säure eingeleitet. Nachdem das Zink 3 Tage lang unter dem Äther sich selbst überlassen wurde, wurde letzterer abfiltriert und mehreremal mit Wasser gewaschen. Die vereinigten Wasserauszüge wurden mit Benzylchlorid und Natronlauge gekocht, ergaben jedoch weder Benzylsulfon noch Benzylsulfosäure.

Dieser Versuch beweist, dass auch Zinkhydrosulfit in Äther unlöslich ist.

Übrigens wurde noch versucht, ob trockene schweflige Säure in absolut ätherischer Lösung mit Zink überhaupt reagiert.

Versuch mit Zink und trockener schwefliger Säure in absolutem Äther.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie oben, nur wurde statt feuchter schwefliger Säure vorher getrocknete zur Reaktion gebracht. Es wurde hier auch das vom Äther abfiltrierte Zink mit Benzylchlorid und Natronlauge gekocht, es konnte aber

weder im Äther noch im Zink auf diese Weise Benzylsulfon oder Benzylsulfosäure nachgewiesen werden.

Die Reaktion hätte auch nach der sehr einfachen Gleichung:

$$Zn + SO_2 = ZnSO_2$$

verlaufen können.

Es ist daraus ersichtlich, dass Zink mit trockenem Schwefligsäureanhydrid unter Benutzung von Äther als Lösungsmittel nicht reagiert.

Wenn also Zinkhydrosulfit ZnS_2O_4 in Äther nicht löslich ist, also in dem ätherlöslichen Reaktionsprodukt von Zink und Sulfurylchlorid nicht enthalten sein kann, so muss doch wohl in diesem Äther Zinksulfoxylat $ZnSO_2$ oder eine Doppelverbindung zwischen Chlorzink und Zinksulfoxylat:

$$Cl \cdot Zn \cdot SO_2 \cdot Zn \cdot Cl$$

enthalten gewesen sein. Diese Verbindung würde mit Benzylchlorid und Natronlauge das Benzylsulfon liefern.

Es erübrigt nur noch, eine Erklärung für das Auftreten von Benzylsulfosäure zu suchen. Man konnte diese Erklärung darin finden, dass Zink mit Sulfurylchlorid nach der Gleichung:

$$Zn + SO_2Cl_2 = ZnCl_2 + SO_2$$

reagiert. Die nach dieser Gleichung entstehende schweflige Säure bleibt im Äther gelöst und bildet nachher beim Kochen mit Benzylchlorid und Natronlauge Benzylsulfosäure:

$$C_7H_7Cl + 2\,NaOH + SO_2 = C_7H_7SO_3Na + NaCl + H_2O.$$

Einwirkung anderer Metalle auf Sulfurylchlorid.

Es war möglich, dass andere Metalle besser mit Sulfurylchlorid reagieren.

I. Versuche mit Magnesium, Kupfer, Eisen, Natrium.

In eine Lösung von Sulfurylchlorid in absolutem Äther wurde einmal Magnesium in Pulverform dann als Magnesiumspähne eingetragen und, da in der Kälte keine sichtbare Reaktion eintrat, auf dem Wasserbad erwärmt. Man konnte jedoch auch hier keine Einwirkung der beiden Stoffe beobachten. Ebenso verhielten sich Kupfer, Eisen und sogar metallisches Natrium.

Das Misslingen dieser Versuche kann vielleicht darin begründet sein, dass die Sulfoxylate dieser Metalle nicht in Äther löslich sind.

II. Einwirkung von Natriumamalgam auf Sulfurylchlorid.

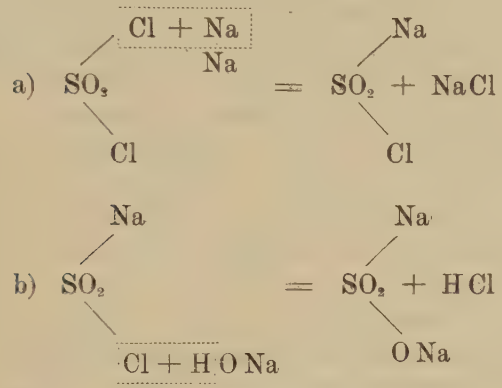
175 g etwa 3%iges Natriumamalgam (enthaltend 5 g metallisches Natrium) wurden allmählich zu einer absolut ätherischen Lösung von 7 g Sulfurylchlorid zugegeben. Es trat lebhafte Reaktion ein, die jedoch nicht so heftig verlief, wie beim Zink. Nach Beendigung derselben wurde der Äther abfiltriert und wie beim Zink mit Benzylchlorid und Natronlauge weiterbehandelt. Benzylsulfon trat hiebei nicht auf, dagegen konnte Benzylsulfosäure in Gestalt ihres Sulfochlorides und Sulfonanilides mit Sicherheit nachgewiesen werden.

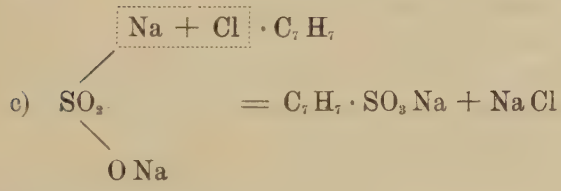
Die Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Äther,

die sich durch das Auftreten eines üblen Geruches bemerkbar macht, konnte auch hier beobachtet werden.

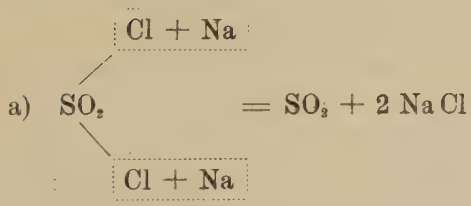
Das Auftreten von Benzylsulfosäure lässt zwei verschiedene Reaktionsgleichungen in Erwägung ziehen:

I.





II.



b) $SO_2 + 2\,NaOH + C_7H_7Cl =$
$C_7H_7SO_3Na + NaCl + H_2O$.

Welcher der beiden Gleichungen der Vorzug gegeben werden soll, muss unentschieden bleiben.

Versuch mit einem anderen Lösungsmittel.

Wendet man bei der Einwirkung von Zink auf Sulfurylchlorid ein anderes Lösungsmittel an, z. B. absoluten Petroläther, so stellt sich heraus, dass überhaupt keine Reaktion eintritt. Die Anordnung des Versuches war ganz analog der mit absolutem Äther. Dadurch, dass kein Benzylsulfon und keine Benzylsulfosäure auftrat, hatte man sich überzeugt, dass keine Einwirkung von Zink auf Sulfurylchlorid stattgefunden hatte. Der Grund dafür ist wohl darin zu suchen, dass Zinksulfoxylat in Petroläther unlöslich ist.

Weder durch ein anderes Lösungsmittel noch durch Anwendung anderer Metalle bei der Reaktion mit Sulfurylchlorid ist es gelungen, einigermassen annehmbare Ausbeuten an Sulfoxylat zu erzielen. Versuche zur Isolierung von Zinksulfoxylat mussten deshalb unterbleiben.

Zum Schluss dieser Untersuchungen seien die Ergebnisse derselben noch einmal in kurzen Worten zusammengefasst:

I. Die Einwirkung von Zink auf Sulfurylchlorid vollzieht sich ausschliesslich nach den Gleichungen:

a) $Zn + SO_2Cl_2 = ZnCl_2 + SO_2$

b) $2\,Zn + SO_2Cl_2 = ZnCl_2 + ZnSO_2$,

jedoch nicht nach der Gleichung:

c) $3\,Zn + 2\,SO_2Cl_2 = 2\,ZnCl_2 + ZnS_2O_4$.

II. Das Auftreten von Benzylsulfosäure neben Benzylsulfon ist kein Beweis für Gleichung c).

III. Der quantitativ so schlechte Verlauf der Gleichung b) ist bedingt:

1. durch die Gültigkeit der Gleichung a),

2. durch die Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Äther.

Verbindungen der Sulfoxylsäure mit Aldehyden und Ketonen.

Wie schon oben bemerkt, reagieren Formaldehyd und ganz allgemein alle Aldehyde sowie auch die Ketone mit Natriumhydrosulfit nach folgender Gleichung:

$$Na_2S_2O_4 + 2\,R\cdot CHO + H_2O = R\cdot CH(OH)(SO_3Na) + R\cdot CH(OH)(SO_2Na)$$

gegen Alkali unbeständig — gegen Alkali beständiger

Bis jetzt ist vornehmlich die Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf Formaldehyd eingehender studiert worden. Die ersten Angaben hierüber liegen im englischen Patent 5867, 1903 der Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst, sowie in den Untersuchungen von Baumann, Thesmar und Frossard[1] vor. Man versuchte damals, das Natriumhydrosulfit für Ätzzwecke haltbarer zu machen und erhielt auch ein Salz von der Formel

$$(2\,H_2CO + Na_2S_2O_4 + H_2O),$$

das für diese Zwecke sehr brauchbar war.

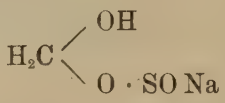
Bazlen[2] hat nun gefunden, dass bei Einwirkung von einem Molekül Formaldehyd auf ein Molekül Natriumhydrosulfit bei Anwesenheit von Natronlauge die Reaktion einen andern Verlauf nimmt, der durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$H_2CO + Na_2S_2O_4 + NaOH = H_2C(OH)(SO_2Na) + Na_2SO_3.$$

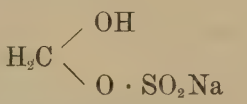
[1] Revue générale des Mat. Col. Dez.-Heft 1904.

[2] B. 38, 1063.

Auf anderem Wege, nämlich durch Reduktion von Formaldehydbisulfit mit Zinkstaub, sind ferner Reinking, Dehnel und Labhardt[1] zu demselben Formaldehydsulfoxylat frei von Formaldehydbisulfit gelangt. Obige Forscher nehmen für diese Verbindung folgende Konstitutionsformel an:



und fassen sie demnach als Ester der Sulfoxylsäure auf in Analogie mit der Formaldehydbisulfitverbindung, deren Konstitution:



als Ester der schwefligen Säure wohl keinem Zweifel mehr unterliegen kann.

Demgemäss wird auch erstere Verbindung als Formaldehydsulfoxylat bezeichnet. Sie lässt sich nach Osann[2] aus einer bei 60—70° gesättigten wässrigen Lösung umkristallisieren und bildet dann grosse rhombisch-holoedrische Kristalle. Sie ist äusserst leicht in Wasser löslich, in Alkohol dagegen ziemlich schwer, kann jedoch nach Angabe von Bazlen aus letzterem in Form von silberglänzenden Blättern umkristallisiert werden.

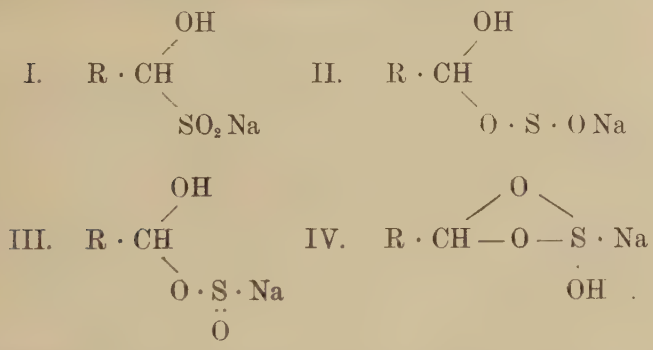
Formaldehydsulfoxylat reduziert neutrale Indigokarminlösung erst in der Hitze. Es wird, wie bereits oben erwähnt, unter dem Namen Rongalit C der Badischen Anilin- und Sodafabrik in den Handel gebracht.

Analog dem Formaldehydsulfoxylat können auch aus anderen Aldehyden auf dieselbe Weise Sulfoxylatverbindungen erhalten werden. In der aromatischen

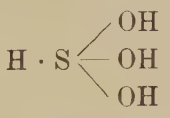
[1] B. 38, 1069.
[2] B. 38, 2290.

Reihe ist es Bazlen[1] gelungen, das Benzaldehydsulfoxylat rein darzustellen, indes ist diese Verbindung bis jetzt nur von wissenschaftlichem Interesse geblieben, weil sie gegen Farbstoffe nicht dieselbe Ätzwirkung zeigt wie die betreffende Formaldehydverbindung. Sulfoxylate von Ketonen wurden noch nicht isoliert, sondern nur in Verbindung mit der betreffenden Bisulfitverbindung dargestellt. Die Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning[2] geben eine Vorschrift hiefür an, die jedoch nur den Zweck hat, das Natriumhydrosulfit für die Küpenfärberei haltbar zu machen.

Man kann für die Sulfoxylatverbindungen der Aldehyde allgemein 4 isomere Formeln aufstellen:



Formel IV wird von Bazlen[3] als eine noch in Betracht zu ziehende Möglichkeit angegeben. Er leitet dieselbe von einer „Ortho"-Sulfoxylsäure

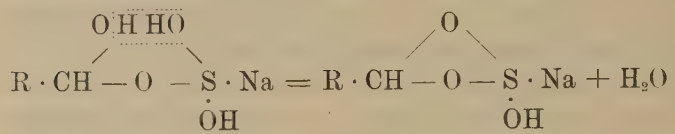


[1] B. 38, 1066.

[2] Chem. Centr.-Bl. 1906, I, 423 (Zusatz zur Patentschrift 162875).

[3] l. c.

ab und sieht sie demnach als ein inneres Anhydrid derselben an:



Nach Formel I wären die Aldeydsulfoxylate als Oxysulfinsäuren und nach Formel II, III und IV als Ester der Sulfoxylsäure, wie Bazlen, Reinking, Dehnel und Labhardt annehmen, aufzufassen.

Im Folgenden sollen zuerst die Versuche mit Aceton, dann die mit Benzaldehydsulfoxylat beschrieben werden, endlich kommen die weitaus wichtigsten Versuche mit Rongalit.

Versuch mit Aceton.

Zu einer wässrigen Lösung, welche ein Molekulargewicht Natriumhydrosulfit und ein Molekulargewicht Natronlauge enthielt, wurde überschüssiges Aceton zugesetzt. Dieses Gemisch wurde direkt mit Benzylchlorid gekocht, wobei Aceton als Lösungsmittel diente. Die flüchtigen Produkte wurden hierauf mit Wasserdampf entfernt und die wässrige Lösung ausgeäthert. Durch Verdunsten des Äthers erhielt man einen Körper, der nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 71° zeigte und sich als Benzyldisulfid erwies.

Schwefelbestimmung.

Benzyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2$.

0,1275 g Sbst.: 0,2411 g $BaSO_4$.

C_{14}	= 168	Berechnet:	Gefunden:
H_{14}	= 14		
S_2	= 64	26,02 %.	25,96 %.
	246		

Dieser Versuch beweist, dass jedenfalls Aceton mit Natriumhydrosulfit in alkalischer Lösung reagiert hat, denn, wenn dies nicht der Fall gewesen wäre, hätte aus Hydrosulfit, Alkali und Benzylchlorid Benzylsulfon entstehen müssen. Aus dem Auftreten von Benzyldisulfid weitergehende Schlüsse zu ziehen, geht nicht gut an, weil das Einwirkungsprodukt von Natriumhydrosulfit auf Aceton ein Gemenge verschiedener Substanzen darstellen dürfte.

Benzaldehydsulfoxylat.

Diese Benzaldehydverbindung ist im Gegensatz zum Rongalit in Wasser schwerer löslich. Mit zwei und drei Molekülen Natronlauge entsteht nach Bazlen[1] aus Natriumhydrosulfit und Benzaldehyd eine Lösung, welche Indigo schon in der Kälte reduziert. Durch Zusatz von Säuren oder wasserentziehenden Mitteln zu dieser Lösung, von der übrigens kein festes Produkt isoliert wurde, kann leicht die oben angeführte Mononatriumverbindung zurückgewonnen werden. Bazlen nimmt demnach die Existenz zweier Benzaldehydsulfoxylate an, von denen der mit einem Molekül Natronlauge erhaltenen die oben erörterte Anhydridformel zugeschrieben werden soll.

Darstellung von Benzaldehydsulfoxylat.

Die Darstellung dieser Verbindung geschah nach den Angaben von Bazlen (B. 38, 1066).

Eine 40° warme Lösung von Natriumhydrosulfit wurde mit einem Molekül Natronlauge versetzt und allmählich unter gutem Umschütteln ein Molekül Benzaldehyd zugegeben. Nachdem sich aller Benzaldehyd

[1] B. 38, 1066.

gelöst hatte, wurde das Reaktionsgemisch längere Zeit sich selbst überlassen, wobei die neue Verbindung allmählich ausfiel.

Einwirkung von Benzylchlorid und Natronlauge auf rohes Benzaldehydsulfoxylat.

Ein Molekulargewicht des nach obigen Angaben dargestellten nicht gereinigten Benzaldehydsulfoxylates wurde mit 2 Molekulargewichten Benzylchlorid und 1 Molekulargewicht Natronlauge 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach Beendigung des Kochens wurde vom ungelösten Rückstand abfiltriert, das Filtrat mit Wasserdampf behandelt und ausgeäthert. Der Äther hinterliess wie beim Acetonversuch eine kleine Menge von Benzyldisulfid (Schmelzpunkt 71°). Der Rückstand wurde mit Äther gewaschen, in welchem übrigens nach dem Verdunsten nichts hinterblieb, und aus viel heissem Alkohol umkristallisiert. Es kristallisierte ein organisches Salz in schönen weissen Blättchen aus, das sich durch die Analyse als reines Benzaldehydsulfoxylat erwies.

Benzaldehydsulfoxylat $C_7 H_7 SO_3 Na$

0,1764 g Sbst.: 0,2768 g CO_2; 0,0546 g H_2O
0,1666 g Sbst.: 0,1996 g $BaSO_4$
0,1660 g Sbst.: 0,0598 g Na_2SO_4.

		Berechnet:	Gefunden:
C_7	= 84	43,30 %	42,80 %
H_7	= 7	3,63 %	3,46 %
S	= 32	16,50 %	16,45 %
Na	= 23	11,86 %	11,68 % .
O_3	= 48		
	194		

Das Auftreten von Benzyldisulfid muss auch hier wie beim Acetonversuch gewissen nicht bestimmbaren

Verunreinigungen des Benzaldehydsulfoxylates zugeschrieben werden und erlaubt keine weiteren Schlüsse auf den Verlauf der Reaktion. Dann ist aber aus der Tatsache, dass aus dem bei obiger Reaktion hinterbliebenen Rückstand das Benzaldehydsulfoxylat und zwar in ganz reinem Zustand zurückgewonnen wird, ganz zweifellos ersichtlich, dass zwischen Benzaldehydsulfoxylat, Benzylchlorid und Natronlauge keine Reaktion eingetreten war.

Das oben erwähnte unreine Benzaldehydsulfoxylat wurde daher durch Umkristallisieren aus viel Alkohol gereinigt und ein weiterer Versuch mit diesem reinen Produkt angestellt.

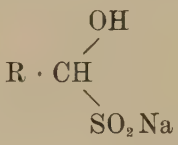
Versuch mit reinem Benzaldehydsulfoxylat, Benzylchlorid und Natronlauge.

4 g reines Benzaldehydsulfoxylat wurden mit 2,5 g Benzylchlorid und 2 ccm 20 %iger Natronlauge unter Zusatz von 25 ccm Alkohol zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht und, da hiebei keine Reaktion eingetreten war, das ganze Reaktionsgemisch in ein Bombenrohr eingeschlossen. Nachdem 4 Stunden auf 120° erhitzt wurde, blieb ebenfalls unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Die alkoholische Lösung wurde zur Entfernung von Benzylchlorid mit Wasserdampf behandelt und ausgeäthert. Es hinterblieb kein ätherlöslicher Stoff.

Dieser Versuch zeigt einmal, dass das Auftreten von Benzyldisulfid bei der ersten Reaktion beseitigten Verunreinigungen zuzuschreiben ist, also mit der Einwirkung von Benzylchlorid und Natronlauge auf Benzaldehydsulfoxylat nicht im Zusammenhang steht. Ferner geht aus diesem wie aus dem vorhergehenden Versuch hervor, dass das Benzaldehydsulfoxylat eine sehr beständige Verbindung sein muss, da es ja sogar

durch mehrstündiges Erhitzen auf 120° nicht gespalten werden kann.

Diese grosse Beständigkeit des Benzaldehydsulfoxylates könnte nun ihre Erklärung darin finden, dass man es in den Aldehydsulfoxylaten nicht mit Estern der Sulfoxylsäure, sondern mit Oxysulfinsäuren zu tun hat, mit andern Worten, dass die oben aufgestellte Formel I:

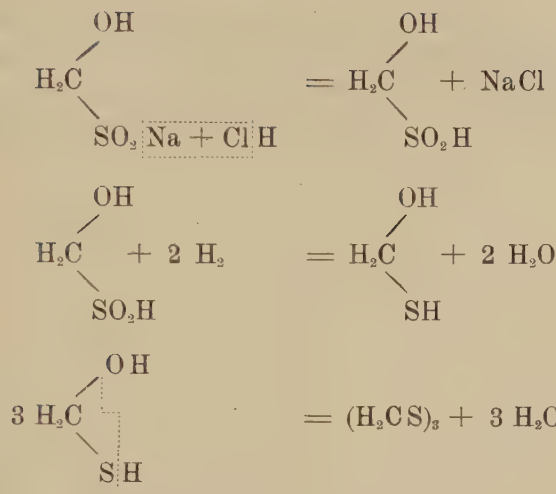


als Konstitutionsformel dieser Verbindungen anzusehen ist.

Da das Benzaldehydsulfoxylat nicht so leicht zugänglich ist, weil es erst dargestellt werden muss, wurden die Versuche zur Entscheidung dieser Frage mit Rongalit, der von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in zuvorkommenster Weise zur Verfügung gestellt wurde, weiter fortgeführt.

Rongalit.

Sulfinsäuren werden bekanntlich durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in die entsprechenden Merkaptane übergeführt. Von dieser Tatsache ausgehend, konnte man erwarten, im Fall dem Rongalit die Konstitution einer Oxymethansulfinsäure zuzuschreiben wäre, durch Reduktion desselben zum Oxymethylmerkaptan zu gelangen, welches wohl sehr leicht Wasser abspalten und durch Polymerisation in Trithioformaldehyd übergehen dürfte. Dieser Gedankengang wird durch folgende Gleichungen erläutert:



Reduktion von Rongalit mit Zinn und Salzsäure.

Zu einer wässrigen Lösung von 16 g Rongalit wurden 25 g granuliertes Zinn zugegeben. Unter Erwärmen auf dem Wasserbad am Rückflusskühler setzte man allmählich 50 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu. Nach 1 — 2 stündigem Erwärmen war die Reaktion beendigt und es wurde vom ungelösten Rückstand abgesaugt. Letzterer mehrmals mit heissem Benzol ausgezogen ergab einen Körper vom Schmelzpunkt 216°, welcher mit dem von Baumann[1] für Trithioformaldehyd angegebenen übereinstimmt.

Trithioformaldehyd $C_3H_6S_3$

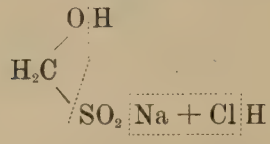
0,0955 g Sbst.: 0,4846 g $BaSO_4$

		Berechnet:	Gefunden:
C_3	= 36		
H_6	= 6		
S_3	= 96	69,57 %	69,67 %.
	138		

[1] B. 23, 66.

Tatsächlich entsteht also bei dieser Reduktion Trithioformaldehyd. Dies kann jedoch nicht als einwandsfreier Beweis für die Formel I angesehen werden, denn obige Reaktion könnte auch nach folgenden Gleichungen verlaufen sein:

II.



$$= H_2CO + H_2SO_2 + NaCl$$

$$H_2SO_2 + 2\,H_2 = H_2S + 2\,H_2O$$

$$3\,H_2CO + 3\,H_2S\,(+\,HCl) = (H_2CS)_3 + 3\,H_2O\,.$$

Demnach würde der Rongalit durch die Einwirkung der konz. Salzsäure in Formaldehyd und Sulfoxylsäure gespalten werden, letztere durch Reduktion Schwefelwasserstoff liefern und dieser mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung Trithioformaldehyd ergeben. Die Bildung von Trithioformaldehyd aus Formaldehyd und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von konz. Salzsäure ist hinlänglich bekannt.[1]

Man konnte deshalb versuchen, durch Einwirkung von Salzsäure und Schwefelwasserstoff auf Rongalit oben aufgestellte Theorie auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Versuch mit Rongalit und Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung.

In eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte wässrige Lösung von 10 g Rongalit wurde gasförmige Salzsäure eingeleitet. Beim Einleiten derselben entstand ein gelblicher Niederschlag, der abfiltriert, zur Entfernung von etwa darin vorhandenem elementarem Schwefel mit farblosem Schwefelammonium gewaschen und hierauf getrocknet wurde. Am Boden des Reaktions-

[1] s. Baumann, B. 23, 67.

gefässes hatte sich ausserdem elementarer Schwefel als klebrige Masse abgesetzt. Der nicht weiter gereinigte Niederschlag wurde direkt der Analyse unterworfen und ergab folgende Werte:

$$C_3H_6S_3 + C_3H_6S_4$$

0,1652 g Sbst.: 0,1336 g CO_2; 0,0576 g H_2O
0,1055 g Sbst.: 0,5644 g $BaSO_4$

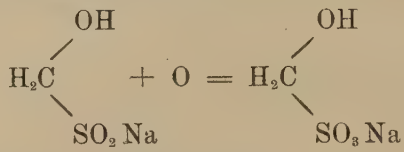
		Berechnet:	Gefunden:
C_3 =	36	26,09 %	
H_6 =	6	4,35 %	
S_3 =	96	69,57 %	22,06 % C
	138		3,90 % H
C_3 =	36	21,18 %	73,46 % S
H_6 =	6	3,53 %	
S_4 =	128	75,29 %	
	170		

Da sich aus diesem Rohprodukt durch Extrahieren mit heissem Benzol in der Tat Trithioformaldehyd vom Schmelzpunkt 216° gewinnen liess, so ist dasselbe wohl als ein Gemenge von $C_3H_6S_3$ und $C_3H_6S_4$ anzusprechen.

Formaldehydsulfoxylat wird somit durch konz. Salzsäure nach den oben unter II angegebenen Gleichungen gespalten.

Nach diesem Ergebnis muss es vorerst noch dahingestellt sein bleiben, welche der beiden oben entwickelten Theorien für die Reduktion des Rongalits in Frage kommt. Denn die Tatsache, dass auch durch Schwefelwasserstoff und Salzsäure aus Rongalit Trithioformaldehyd entsteht, lässt zwar die Theorie I sehr ins Wanken kommen, kann sie jedoch nicht ganz aus dem Felde schlagen.

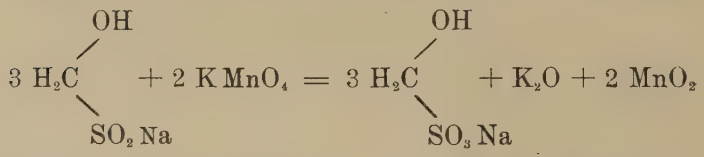
Wäre der Rongalit als Oxymethansulfinsäure aufzufassen, so könnte es möglich sein, durch gelinde Oxydation desselben zur bereits bekannten Oxymethansulfosäure zu gelangen:



Bei diesbezüglichen Versuchen wurde als Oxydationsmittel einmal Kaliumpermanganat, dann Bromwasser und schliesslich noch Chlor verwendet, es konnte jedoch in keinem Falle der erwünsche Erfolg erzielt werden.

Oxydation von Rongalit.

Zu einer sehr verdünnten wässrigen Lösung von 3 g Rongalit wurde allmählich unter Kühlung die berechnete Menge Kaliumpermanganat gemäss der Gleichung:



gesetzt. Eine glatte Oxydation ging vor sich, jedoch gab die Lösung nach Beendigung derselben starke Schwefelsäure-Reaktion, ein Beweis, dass der Rongalit durch diese Behandlungsweise gänzlich zerstört wurde. Aus der eingedampften wässrigen Lösung konnte kein organisches Salz extrahiert werden.

Dasselbe Resultat wurde erzielt, wenn man statt Kaliumpermanganat Bromwasser oder Chlorgas als Oxydationsmittel verwendete.

Rongalit wird demnach durch die angewandten Oxydationsmittel gespalten und zu Natriumsulfat oxydiert.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass es bisher nicht gelungen ist, eine Entscheidung über die Frage nach der Konstitution des Rongalits zu treffen. Die Reduktion von Rongalit zu Trithioformaldehyd kann nicht als einwandsfreier Beweis für die Formel I angeführt werden.

In Folgendem soll nun auf die Versuche zur Alkylierung von Rongalit näher eingegangen werden, die in der Tat beweiskräftiges Material für die zu entscheidende Frage zu liefern imstande sind.

Versuche mit Rongalit und Benzylchlorid.

I. Analog dem Versuch mit Benzaldehydsulfoxylat liess man auch hier zwei Molekulargewichte Benzylchlorid und ein Molekulargewicht Natronlauge auf den Rongalit einwirken.

60 g Rongalit wurden in 200 ccm Wasser gelöst, mit 22 g festem Ätznatron versetzt und hierauf 90 ccm Benzylchlorid und 200 ccm Alkohol zugegeben. Das ganze Gemisch wurde in einem geräumigen Rundkolben 2—3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurden die in grosser Menge ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Es schied sich hiebei zuerst fast reines Benzylsulfon aus, das durch nochmaliges Umkristallisieren den Schmelzpunkt 151° zeigte.

Benzylsulfon $C_{14}H_{14}SO_2$

0,1683 g Sbst.: 0,1566 g $BaSO_4$

C_{14}	= 168	Berechnet:	Gefunden:
H_{14}	= 14		
S	= 32	13,01 %	12,78 %.
O_2	= 32		
	246		

Aus der alkoholischen Mutterlauge fiel bei längerem Stehen in Eiswasser ein zweiter noch mit Sulfon verunreinigter Körper aus. Da derselbe sich bedeutend leichter in Alkohol löst als Benzylsulfon und stets mit letzterem verunreinigt ausfiel, so hatte es einige Schwierigkeiten, denselben ganz rein zu bekommen, zumal er auch trotz ziemlicher Verunreinigung keine besonders grosse Schmelzpunktsdepression zeigte. Es gelang schliesslich durch oft wiederholtes Umkristallisieren aus absolutem Alkohol, analysenreines Material zu erhalten. Der Körper zeigte dann den Schmelzpunkt 80—81°. Kristallform dicke rhombische Nadeln. Dieser Körper soll mit dem Namen **Dibenzylrongalit** bezeichnet werden. Auf die Konstitution wird weiter unten eingegangen werden.

Dibenzylrongalit $C_{15}H_{16}SO_3$

0,1081 g Sbst.: 0,2577 g CO_2; 0,0591 g H_2O

0,1127 g Sbst.: 0,0942 g $BaSO_4$

		Berechnet:	Gefunden:
C_{15}	= 180	65,22 %	65,02 %
H_{16}	= 16	5,80 %	6,11 %
S	= 32	11,59 %	11,48 %
O_3	= 48		
	276		

Molekulargewichtsbestimmung.

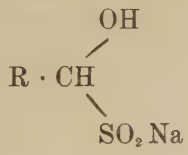
g Substanz	g Naphtalin	beobachtete Erniedrigung des Schmelzpunkts
0,2296	10	0,575°

Molekulargewicht:

berechnet 276 gefunden 279,5.

Die von obigem Kristallbrei abgesaugte Mutterlauge, welche schwach saure Reaktion zeigte, wurde zur Entfernung von Benzylchlorid mit Wasserdampf behandelt. Die wässrige Lösung wurde von geringen noch ausgeschiedenen Mengen Benzylsulfon abfiltriert, neutralisiert und zur Trockene eingedampft. Der Trockenrückstand enthielt etwas schwefelsaures Salz. Durch Extrahieren mit heissem Alkohol konnte man daraus benzylsulfosaures Natrium in beträchtlichen Quantitäten gewinnen; es wurde durch Umsetzen in Benzylsulfochlorid vom Schmelzpunkt 92° und Benzylsulfoanilid vom Schmelzpunkt 103° genau charakterisiert.

Es zeigt sich zunächst, dass Formaldeydsulfoxylat sich ganz anders verhält als Benzaldehydsulfoxylat. Während dort durch Kochen mit Benzylchlorid und Natronlauge teils glatte Spaltung teils Alkylierung erzielt wird, konnte dies beim Benzaldehydsulfoxylat sogar durch Erhitzen auf 120° nicht erreicht werden. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, dass das Benzaldehydsulfoxylat der oben aufgestellten Formel:



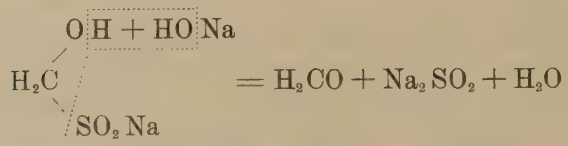
entsprechen könnte.

Die leichte Spaltbarkeit des Rongalits beweisen noch zwei weitere Versuche:

II. Spaltung von Rongalit mit Natronlauge.

Eine wässrige Lösung von Rongalit wurde mit 1½ Molekülen Natronlauge versetzt und der Destillation unterworfen. Im Destillat konnte Formaldehyd durch Reduktion ammoniakalischer Silberoxydlösung

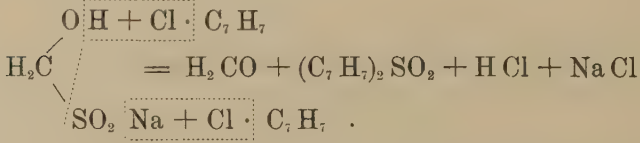
nachgewiesen werden. Die Spaltung musste also nach der Gleichung:



vor sich gegangen sein. Durch hierauf folgendes Kochen mit Benzylchlorid erhielt man wieder Benzylsulfon neben Dibenzylrongalit. Durch die Entstehung von Benzylsulfon ist auch Natriumsulfoxylat als Spaltungsprodukt identifiziert, jedoch geht aus der Bildung von Dibenzylrongalit hervor, dass die Spaltung keine quantitative war.

III. **Spaltung von Rongalit mit Benzylchlorid ohne Natronlauge.**

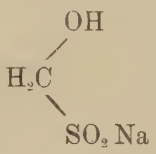
Rongalit wurde mit Benzylchlorid ohne Alkalizusatz in 50%iger alkoholischer Lösung 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten fiel reines Benzylsulfon vom Schmelzpunkt 150° aus. Die Lösung reagierte sauer, was nach folgender Spaltungsgleichung der Fall sein musste:



Die nach dieser Theorie sich bildende Salzsäure trat jedenfalls nicht frei auf, sondern wirkte weiter zersetzend auf den Rongalit ein.

Bei allen bisher angeführten Versuchen mit Benzylchlorid ist aus Rongalit (abgesehen von dem andern

Produkt, von dem nachher die Rede sein soll) Benzylsulfon entstanden. Da man die Bildung von Sulfon als einen Beweis für die Anwesenheit von Natriumsulfoxylat ansehen kann, ergibt sich, dass aus Rongalit durch Wasser oder Alkalien Sulfoxylat abgespalten wird. Dieses Verhalten lässt sich nicht mehr gut mit der Oxymethansulfinsäure-Formel:



in Einklang bringen, lässt sich jedoch nur mit einer derjenigen Formeln erklären, in denen Schwefel an Kohlenstoff durch Vermittlung von Sauerstoff gekettet ist.

Bei Versuchen mit andern Alkylierungsmitteln konnte weder ein Sulfon noch ein alkylierter Rongalit erhalten werden.

Dibenzylrongalit.

Besonderes Interesse verdient nun der bei der Einwirkung von Benzylchlorid und Natronlauge auf Rongalit erhaltene neue Körper vom Schmelzpunkt 80—81°. Man konnte annehmen, durch Aufklärung der Konstitution dieser neuen Verbindung einen weiteren Fingerzeig für den Gang der Reaktion als auch für die Konstitution des Rongalits selbst zu erhalten.

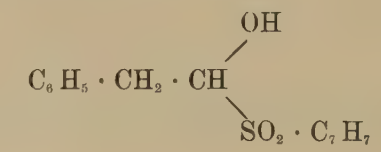
Überlegt man erst die verschiedenen Möglichkeiten, nach denen diese Verbindung entstanden sein könnte, so ergeben sich drei verschiedene Auffassungen. Erstens könnte sich dieser Körper als sekundäres Pro-

dukt durch Addition von Formaldehyd an Benzylsulfon gebildet haben und wäre dann als ein Derivat des Benzylsulfons aufzufassen:

$$C_{14}H_{14}SO_2 + H_2CO = C_{15}H_{16}SO_3$$

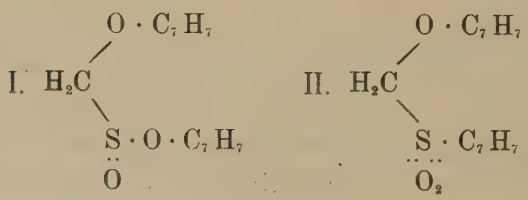
Diese Auffassung ist jedoch, wie unten gezeigt werden wird, nicht richtig, denn aus Benzylsulfon und Formaldehyd entsteht ein anderer Körper.

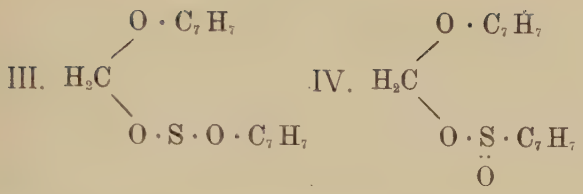
Zweitens könnte ein Benzylrest des Dibenzylrongalits gegen ein Wasserstoffatom des Formaldehyds ausgetauscht sein und man käme so zu einem Derivat des Phenylacetaldehyds etwa:



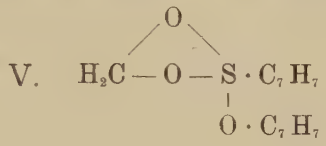
Diese Auffassung ist jedoch, wie aus den späteren Erörterungen hervorgeht, ebenfalls zu verwerfen, denn unter den Spaltungsprodukten ist niemals Phenylacetaldehyd oder eines seiner Derivate beobachtet worden; Dibenzylrongalit zerfällt nur in Benzylderivate und Formaldehyd.

Dann bleibt nur noch die letzte Möglichkeit übrig, dass die beiden Benzylreste an Stelle des Natriums und in die OH-Gruppe eingetreten sind. Es lassen sich hiefür folgende Formeln aufstellen:





oder nach der Bazlenschen Anhydridformel:



Versuche zur Ermittlung der Konstitution des Dibenzylrongalits.

Um einen Einblick in den Gang der Reaktion zwischen Rongalit, Benzylchlorid und Natronlauge zu bekommen, lag es nahe, erst zu fragen, ob sich kein Zusammenhang zwischen den dabei gebildeten Körpern Benzylsulfon und Dibenzylrongalit feststellen lässt d. h. ob nicht der eine als primärer, der andere als sekundärer Körper aufzufassen ist.

Nimmt man Dibenzylrongalit als primäres Produkt an, so ist es denkbar, dass durch Einwirkung von Alkali sekundär Benzylsulfon daraus gebildet wird. Ein nach dieser Richtung angestellter Versuch zeigte jedoch, dass beim Kochen von Dibenzylrongalit mit alkoholischer Kalilauge keine Spaltung eintrat. Auch konnte die Anwesenheit von Benzylchlorid bei einem zweiten Versuch nichts an der Tatsache ändern.

Umgekehrt konnte man versuchen in der Voraussetzung, Benzylsulfon wäre das Primärprodukt, durch Einwirkung von Rongalit und Natronlauge auf dasselbe zum Dibenzylrongalit zu gelangen. Rongalit und

Natronlauge lassen jedoch Benzylsulfon beim Kochen vollkommen verändert.

Von der oben erwähnten Ansicht ausgehend, dass die neue Verbindung durch Addition von Formaldehyd an Benzylsulfon entstanden sein könnte, versuchte man durch direkte Einwirkung von Formaldehyd auf Benzylsulfon eine Berechtigung zu dieser Annahme zu finden.

Einwirkung von Formaldehyd auf Benzylsulfon.

10 g Benzylsulfon wurden mit 20 ccm 40 % igem Formaldehyd und 10—20 ccm 10 % iger Natronlauge versetzt, mit heissem Alkohol zur Lösung gebracht und 2—3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten schied sich ein Körper aus, der nach ein- bis zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol einen konstanten Schmelzpunkt 188—188,5 ° zeigte. Kristallform: feine glänzende Nadeln.

Dieser Körper zeigte sich weder mit dem Ausgangsmaterial noch mit der aus Rongalit erhaltenen Verbindung identisch, sondern ergab die empirische Formel $C_{16}H_{16}SO_3$; er soll als **Diformaldibenzylsulfon** bezeichnet werden.

Diformaldibenzylsulfon $C_{16}H_{16}SO_3$.

0,1170 g Sbst.: 0,2853 g CO_2; 0,0586 g H_2O

0,1123 g Sbst.: 0,0916 g $BaSO_4$.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{16}	= 192	66,67 %	66,50 %
H_{16}	= 16	5,56 %	5,60 %
S	= 32	11,11 %	11,20 %
O_3	= 48		
	288		

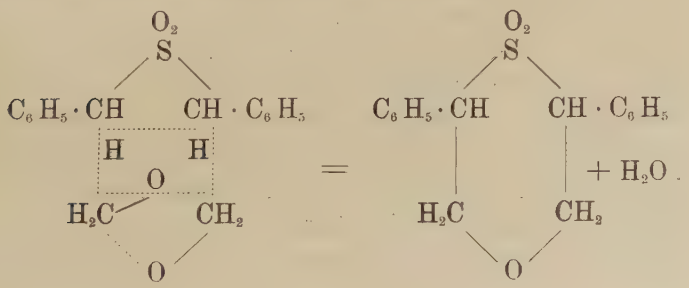
Die Reaktion ist wohl nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_{14}H_{14}SO_2 + 2\,H_2CO = C_{16}H_{16}SO_3 + H_2O$$

Versuche zur Aufklärung der Konstitution dieses Körpers haben bis jetzt noch keine greifbaren Resultate geliefert.

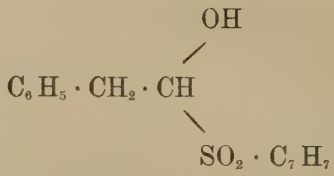
Die Schotten-Baumannsche Reaktion ergab keine durch Benzylchlorid und Natronlauge nachweisbare OH-Gruppe, ebenso lieferte ein Versuch mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein negatives Ergebnis. Beim Kochen mit konz. Salzsäure in Eisessiglösung bleibt der Körper unverändert. Oxydation mit Kaliumpermanganat greift denselben nicht an. Man konnte vermuten, dass Diformaldibenzylsulfon durch Kondensation von Formaldehyd mit Dibenzylrongalit gebildet würde. Ein diesbezüglicher Versuch liess jedoch diese Annahme als unrichtig erscheinen. Versuche, durch Einwirkung von Formaldehyd auf Benzylsulfid und Benzylsulfoxyd in alkalischer Lösung zu analogen Körpern zu gelangen, waren nicht von dem gewünschten Erfolg begleitet.

Es muss weiteren Untersuchungen überlassen werden, die Konstitution dieses immerhin interessanten Körpers aufzuklären. Nach den wenigen mit dieser Verbindung angestellten Versuchen scheint eine neue Ringbildung nicht ganz unwahrscheinlich zu sein. Folgende Formel könnte dies erläutern:



Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, dass die Bildung von Benzylsulfon mit der der neuen Verbindung in keinem inneren Zusammenhang steht, da es auf keine Weise gelingt, die beiden Stoffe ineinander überzuführen. Der Dibenzylrongalit ist also kein sekundäres Reaktionsprodukt und kein Derivat des Benzylsulfons, er muss demnach tatsächlich dibenzylierter Rongalit sein.

Es ist zweifellos, dass eine Benzylierung an der SO_2-Gruppe vor sich gegangen ist. Dies kann auch im Folgenden dadurch bewiesen werden, dass Dibenzylrongalit mit Salzsäure ein geschwefeltes Benzylderivat abspaltet, wonach also der Benzylrest direkt an Schwefel gebunden sein muss. Es fragt sich nun, wo die andere Benzylierung stattgefunden hat. Der zweite Benzylrest könnte zunächst für ein Methylen-H-Atom des Formaldehyds eingetreten sein, wofür die Konstitutionsformel:



in Betracht kommen würde. In diesem Fall hätte man es, wie bereits oben erwähnt, mit einem Derivat des Phenylacetaldehyds zu tun und müsste bei einer Spaltung entweder Phenylacetaldehyd oder einen Stoff, der ihm nahe steht, isolieren können. Dies ist aber nicht der Fall, sondern die Spaltung liefert neben einem schwefelhaltigen Benzylderivat Benzylchlorid, folglich ist auch diese Möglichkeit ausgeschlossen. Der Umstand, dass Dibenzylrongalit kein Benzoyl- und

Acetylderivat liefert d. h. keine freie OH-Gruppe besitzt, ist noch eine weitere Stütze für die Unrichtigkeit dieser Annahme.

Spaltung von Dibenzylrongalit mit konz. Salzsäure.

Eine Lösung von 15 g Dibenzylrongalit in der entsprechenden Menge Eisessig wurde mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Dieses Verfahren wurde wiederholt. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt, wobei sie sich unter Abscheidung eines Öles stark trübte. Bei der Behandlung mit Wasserdampf destillierte Benzylchlorid über. Dieses wurde charakterisiert durch Bestimmung des Siedepunkts 175° und durch Umsetzung mit Schwefelnatrium in Benzylsulfid vom Schmelzpunkt 49°. In dem wässrigen Rückstand von der Wasserdampfdestillation hinterblieb eine geringe Menge eines Öles, das beim Erkalten vollkommen erstarrte. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol wurde ein Körper vom Schmelzpunkt 108° erhalten, dessen Analyse die empirische Formel $C_{15}H_{14}S_2O_2$ ergab. Die Ausbeute an diesem Körper ist jedoch sehr gering; aus 15 g Ausgangsmaterial wurde im besten Fall 0,4—0,5 g reine Substanz erhalten.

$C_{15}H_{14}S_2O_2$

0,1065 g Sbst.: 0,2420 g CO_2; 0,0460 g H_2O

0,1084 g Sbst.: 0,1757 g $BaSO_4$.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{15}	= 180	62,07 %	61,97 %
H_{14}	= 14	4,83 %	4,83 %
S_2	= 64	22,07 %	22,25 %
O_2	= 32		
	290		

Weitere Analysenwerte:

I. 0,1044 g Sbst.: 0,2358 g CO_2; 0,0471 g H_2O
II. 0,1038 g „ : 0,2368 g CO_2; 0,0493 g H_2O
III. 0,0926 g „ : 0,2110 g CO_2; 0,0449 g H_2O

I. 61,60 % C; 5,05 % H
II. 62,22 % C; 5,31 % H
III. 62,14 % C; 5,42 % H

0,1070 g Sbst.: 0,1761 g $BaSO_4$

22,60 % S

Molekulargewichtsbestimmung.

g Substanz	g Naphthalin	beobachtete Erniedrigung des Schmelzpunkts
0,0996	10	0,220°

Molekulargewicht:

berechnet: 290 gefunden: 316,9.

Der Schmelzpunkt 108° des so erhaltenen Spaltungsproduktes stimmt auffallend genau mit dem von Fromm und Palma[1] für das Benzyldisulfoxyd angegebenen überein, auch konnte bei einem Mischschmelzpunkt mit reinem Benzyldisulfoxyd keine sichtbare Depression beobachtet werden. Diese Tatsachen liessen erst die Vermutung aufkommen, dass vorliegender Körper nur Benzyldisulfoxyd wäre, dessen nicht stimmenden Analysenwerte auf etwaige Verunreinigungen zurückzuführen seien. Erst als man sich überzeugte, dass die mit noch mehrmals umkristallisierter Substanz ausgeführten Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen Werte ergaben, die innerhalb der Fehlergrenzen mit den früheren genau übereinstimmten und nicht

[1] B. 39, 3316.

auf die des Benzyldisulfoxyds herabsinken wollten, musste man die Existenz einer neuen Verbindung annehmen. Um jedoch über jeden Zweifel erhaben zu sein, wurde noch eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung von reinem Benzyldisulfoxyd ausgeführt:

Benzyldisulfoxyd $C_{14}H_{14}S_2O_2$.

0,1161 g Sbst.: 0,2578 g CO_2; 0,0571 g H_2O

		Berechnet:	Gefunden:
C_{14}	= 168	60,43 %	60,56 %
H_{14}	= 14	5,04 %	5,50 %
S_2	= 64		
O_2	= 32		
	278		

Wie aus der aus den Analysenwerten sich ergebenden empirischen Formel leicht ersichtlich ist, ist die neue Verbindung nur um ein C-Atom reicher als Benzyldisulfoxyd. Es war deshalb naheliegend, anzunehmen, dass man es mit einem Derivat der letzteren zu tun habe. Sucht man nach einer Möglichkeit, wie dieses C-Atom in den Bau des Benzyldisulfoxydmoleküls eingetreten sein könnte, so findet man eine solche eventuell darin, dass Formaldehyd, welcher, wie oben gezeigt, mit Benzylsulfon so leicht ein Kondensationsprodukt liefert, auch hier (jedoch nur 1 Molekül desselben) mit Benzyldisulfoxyd sich kondensiert hat:

$$C_{14}H_{14}S_2O_2 + H_2CO = C_{15}H_{14}S_2O_2 + H_2O.$$

Der Formaldehyd würde aus dem Dibenzylrongalit durch Salzsäure abgespalten werden.

Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Theorie wurde folgender Versuch angestellt:

Versuch mit Benzyldisulfoxyd, Formaldehyd und Salzsäure.

Man leitete in eine Lösung von 2 g Benzyldisulfoxyd, dessen Analyse oben angegeben, in Eisessig gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung ein, fügte 1 ccm 40 %igen Formaldehyd hinzu und kochte das Reaktionsgemisch 2 Stunden am Rückflusskühler. Durch Abkühlen, Ausfällen mit Wasser und mehrfaches Umkristallisieren des abfiltrierten festen Produktes aus Alkohol wurde der Körper vom Schmelzpunkt 108° erhalten. Da der Schmelzpunkt genau mit dem des Benzyldisulfoxyds übereinstimmt, so konnte nur eine Analyse Aufschluss darüber geben, ob eine Reaktion eingetreten war oder nicht.

$C_{15}H_{14}S_2O_2$

0,1134 g Sbst.: 0,2586 g CO_2; 0,0554 g H_2O
0,0996 g Sbst.: 0,1570 g $BaSO_4$

		Berechnet:	Gefunden:
C_{15}	= 180	62,07 %	62,19 %
H_{14}	= 14	4,83 %	5,46 %
S_2	= 64	22,07 %	21,64 %
O_2	= 32		
	290		

Weitere Analysenwerte:

I. 0,1052 g Sbst.: 0,2385 g CO_2; 0,0492 g H_2O
II. 0,1155 g Sbst.: 0,2621 g CO_2; 0,0544 g H_2O

I. 61,83 % C; 5,23 % H
II. 61,89 % C; 5,27 % H

0,1016 g Sbst.: 0,1686 g $BaSO_4$
22,78 % S

Die Verbindung soll mit dem Namen Formaldibenzyldisulfoxyd belegt werden.

So ist hiemit dargetan, dass der durch Spaltung von Dibenzylrongalit mit Salzsäure gebildete Körper aus Benzyldisulfoxyd und Formaldehyd erhalten werden kann und somit auch bei der Spaltung auf diese Weise entsteht. Übrigens kommt für die aus der Spaltung sich ergebenden theoretischen Auseinandersetzungen gar nicht in Betracht, ob Benzyldisulfoxyd oder ein weiteres Reaktionsprodukt desselben hiebei entstanden ist, wesentlich ist nur, wie nun gleich gezeigt werden soll, dass Benzyldisulfoxyd wenn nicht als Endprodukt so doch als Zwischenglied überhaupt auftritt.

Dibenzylrongalit ist also durch Salzsäure zerfallen in Benzylchlorid, Benzylsulfinsäure und Formaldehyd nach der Gleichung:

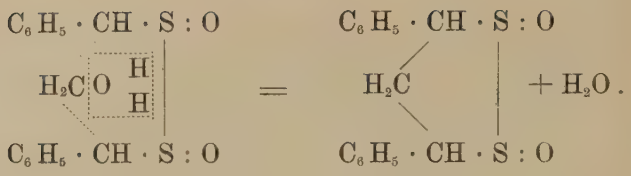
$$C_{15}H_{16}SO_3 + HCl = C_7H_7Cl + C_7H_7SO_2H + H_2CO\,.$$

Benzylsulfinsäure zerfällt aber, wie Fromm und Palma[1] gezeigt haben, in Benzyldisulfoxyd und Sauerstoff, welch letzterer zu irgend einer Oxydation verbraucht wird:

$$\begin{array}{c} \,O \\ C_7H_7\cdot S:\,O\,H \\ C_7H_7\cdot S:\,OH \\ \,O \end{array} = \begin{array}{c} C_7H_7\cdot S:O \\ | \\ C_7H_7\cdot S:O \end{array} + H_2O + O\,.$$

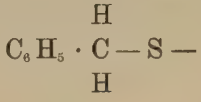
Benzyldisulfoxyd und Formaldehyd geben, wie oben erläutert, Formalbenzyldisulfoxyd, welchem nach seiner Entstehungsweise folgende Konstitution zukommen könnte:

[1] B. 39, 3310.

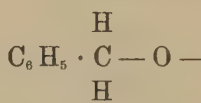


Dieses Verhalten des Dibenzylrongalits erlaubt folgende Rückschlüsse auf seine Konstitution, sowie auch auf die des Rongalits selbst.

Das Auftreten von Benzylsulfinsäure bezw. Benzyldisulfoxyd bezw. dessen Formalderivat beweist, dass im Dibenzylrongalit die Gruppierung:



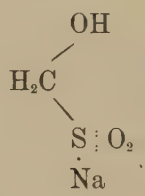
vorhanden gewesen sein muss. Das bei der Behandlung mit Salzsäure abgespaltene Benzylchlorid weist ferner darauf hin, dass der Dibenzylrongalit eine ätherartige Bindung:



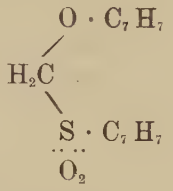
haben muss.

Da die beiden Benzylreste für Natrium und Wasserstoff im Rongalit eingetreten sind, so muss im Rongalit selbst das Na- oder ein H-Atom am Schwefel oder am Sauerstoff sitzen.

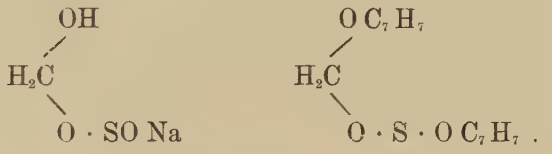
Dieser Bedingung entspricht zwar die Formel der Oxymethansulfinsäure:



und es müsste demnach dem Dibenzylrongalit folgende Konstitutionsformel zuzuschreiben sein:

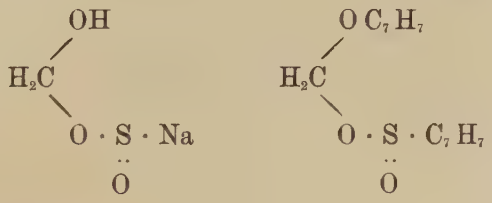


Einer Erklärung für die Abspaltung von Benzylchlorid nach dieser Formel steht kein Hindernis im Wege, dagegen ist die von Benzylsulfinsäure sehr unwahrscheinlich. Dasselbe gilt von folgender Formel des Rongalits bezw. Dibenzylrongalits:

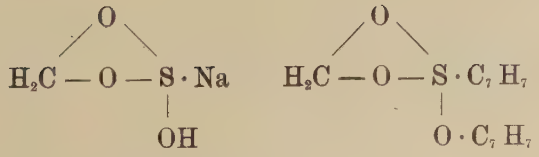


Dagegen werden die noch übrig bleibenden Möglichkeiten allen beobachteten Reaktionen gerecht:

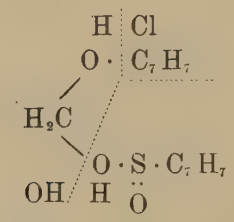
1.

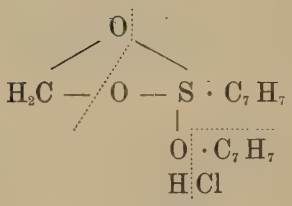


2.



Nach diesen Formeln ist der Zerfall des Dibenzylrongalits ohne Weiteres verständlich:





Welcher dieser beiden Konstitutionsformeln der Vorzug zu geben ist, kann nicht entschieden werden. Möglicherweise sind beide in Betracht zu ziehen, wonach auch der Rongalit in zwei tautomeren Formen vorkommen würde, von denen die eine als leicht spaltbare Benzylsulfon und die andere als die schwer spaltbare Dibenzylrongalit liefern würde.

Für die oben erörterten Konstitutionsformeln des Rongalits bezw. Dibenzylrongalits kann eine mit Brom beobachtete Spaltung von Dibenzylrongalit noch eine weitere Stütze liefern.

Einwirkung von Brom auf Dibenzylrongalit.

Lässt man auf eine Lösung von Dibenzylrongalit in Chloroform Brom im Sonnenlicht einwirken, so wird letzteres unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure entfärbt. Bei einem diesbezüglichen Versuch wurde zu einer konzentrierten Chloroformlösung solange allmählich Brom zugesetzt, bis nach längerem Stehen an der Sonne keine Entfärbung mehr eintrat. Nachdem die Hauptmenge des Chloroforms durch Verdunsten auf dem Wasserbad entfernt war, erstarrte die übrig bleibende Flüssigkeit beim Abkühlen fast gänzlich. Die erstarrte Masse wurde mit sehr wenig Alkohol angerührt und der sich hiebei abscheidende, kristallinische Körper abfiltriert. Es gelang schliesslich nach mehreren Misserfolgen, den Körper durch Lösen in möglichst wenig Äther und darauf folgende Ausfällen mit Ligroin umzukristallisieren. Er schied sich in weissen Schuppen aus und zeigte den Schmelzpunkt 79 °.

$C_7 H_7 Br SO_2$

I. 0,1238 g Sbst.: 0,1672 g CO_2; 0,0364 g H_2O
II. 0,1095 g Sbst.: 0,1471 g CO_2; 0,0335 g H_2O
0,1202 g Sbst.: 0,0987 g Ag Br; 0,1194 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
$C_7 = 84$	35,75 %	I. 36,83 % II. 36,64 %
$H_7 = 7$	2,98 %	I. 3,29 % II. 3,42 %
$S = 32$	13,62 %	13,64 %
$Br = 80$	34,04 %	34,94 %
$O_2 = 32$		
235		

Molekulargewichtsbestimmung

g Substanz	g Naphthalin	beobachtete Erniedrigung des Schmelzpunkts
0,1159	10	0,380°

Molekulargewicht

berechnet 235 gefunden 213,5.

Die von dem oben erhaltenen Rohprodukt abgesaugte alkoholische Mutterlauge wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es ging ein Öl über, das sich als Benzylbromid zu erkennen gab. Es wurde näher charakterisiert durch Bestimmung des Siedepunkts 198° und Umsetzen mit Schwefelnatrium in Benzylsulfid vom Schmelzpunkt 49°.

Bei einem Versuch, wobei nach Beendigung der Bromierung direkt mit Wasserdampf destilliert wurde, zeigte sich, dass die schwefelhaltige Bromverbindung dabei gespalten wurde. Durch Eindampfen der wässrigen Lösung und Extrahieren des Trockenrückstandes mit heissem Alkohol wurde nämlich ein organisches Salz erhalten, welches durch Umsetzen mit Phosphorpentachlorid ein Sulfochlorid vom Schmelzpunkt 107° lieferte. Der Schmelzpunkt zeigte sich mit dem von G. Mohr[1] für p-Brombenzylsulfochlorid angegebenen identisch. Auch durch Kochen mit Alkohol tritt ein Zerfall dieser schwefelhaltigen Bromverbindung ein.

Die leichte Zersetzung des Körpers lässt vermuten, dass die Bromverbindung das Benzylsulfobromid sein könnte, welches ähnlich wie Benzylsulfonanilid liefern müsste:

$$C_7H_7SO_2Br + HNH \cdot C_6H_5 =$$

$$C_7H_7SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 + HBr .$$

[1] Annal. d. Chem. 221, 222.

Es zeigte sich allerdings, dass die Verbindung mit Anilin heftig reagiert, jedoch trat gleichzeitig Entwicklung einer beträchtlichen Menge schwefliger Säure auf. Eine kleine Menge Benzylsulfonanilid vom Schmelzpunkt 103° (qualitative Probe: N, S vorhanden, Br nicht vorhanden) wurde trotzdem erhalten, sie kam jedoch in keiner Weise der des angewandten Ausgangsmaterials gleich.

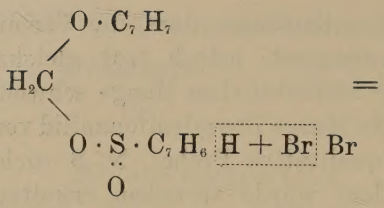
Es wurde ferner noch beobachtet, dass bei längerem Stehen der Benzylbromid-haltigen alkoholischen Mutterlauge der Bromverbindung noch eine geringe Menge eines Brom- und Schwefel-haltigen Körpers ausfiel, der den Schmelzpunkt 115° zeigte.

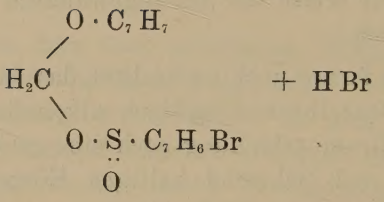
Aus diesen Versuchen ist wohl deutlich zu ersehen, dass die erhaltene schwefelhaltige Bromverbindung ein Gemenge verschiedener Substanzen darstellt, deren weitere Untersuchung noch aussteht.

Übrigens wurde noch versucht, ob man nicht durch Bromierung von Benzyldisulfoxyd, welches ja bei der Spaltung mit Salzsäure auch intermediär auftritt, zu derselben Bromverbindung gelangen könnte. Dies wird in der Tat bestätigt; man erhält aus Benzyldisulfoxyd und Brom im Sonnenlicht einen Brom-haltigen Körper vom Schmelzpunkt 79°, der sich mit dem aus Dibenzylrongalit erhaltenen identisch zeigte.

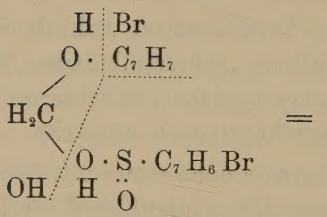
Es muss deshalb auch bei der Bromspaltung Benzylsulfinsäure bezw. ein Bromderivat in irgend einer Phase auftreten, was durch die oben erwähnte Bildung von p-Brombenzylsulfosäure noch eine weitere Stütze erhält.

Die beiden oben aufgestellten Konstitutionsformeln des Dibenzylrongalits geben auch hier die beste Erklärung und man könnte demnach die Bromspaltung durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

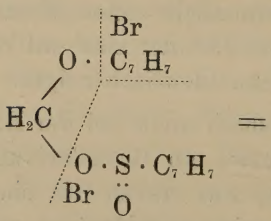




I.



$$C_7H_7Br + C_7H_6BrSO_2H + H_2CO + H_2O$$



II.

$$C_7H_7Br + C_7H_7SO_2Br + H_2CO\ .$$

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. E. Fromm im hiesigen Universitätslaboratorium der philosophischen Fakultät in der Zeit vom Mai 1907 bis August 1908 ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Fromm, meinen verbindlichsten Dank zu sagen für das mir stets gewährte Wohlwollen und für die liebenswürdige Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit. Auch Herrn Professor Dr. L. Gattermann bin ich für seine freundlichen Ratschläge zu grossem Dank verpflichtet.

Freiburg i. Br., Januar 1909.